

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5409

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

G. DUQUÉNOY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSES DANS L'ÉTAT SOLIDE
DE SELS ALCALINS D'ÉLÉMENTS A VALENCES SUPÉRIEURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. APPLI-
CATION A LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE.

Soutenues le 26 mars 1971 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN *Président.*

J. AMIEL
R. ROHMER } *Examineurs.*
J. AUBRY }

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5409

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

G. DUQUÉNOY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSES DANS L'ÉTAT SOLIDE
DE SELS ALCALINS D'ÉLÉMENTS A VALENCES SUPÉRIEURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. APPLI-
CATION A LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE.

Soutenues le 26 mars 1971 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN *Président.*

J. AMIEL	} <i>Examineurs.</i>
R. ROHMER	
J. AUBRY	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971



A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur CHRÉTIEN.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître mon admiration d'étudiant qui m'a guidé vers son laboratoire ; je le remercie très sincèrement de m'y avoir accueilli. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les nombreux conseils, les encouragements, l'intérêt porté à ce travail, et la confiance qu'il m'a témoignée en me choisissant comme assistant.

M. le Professeur J. AMIEL, M. le Professeur R. ROHMER et M. le Professeur J. AUBRY m'ont fait l'honneur d'accepter d'être de mon jury de thèse. Je voudrais leur exprimer ici l'hommage de mon profond respect.

Que M. A. ERB soit assuré de ma gratitude pour l'aide efficace qu'il m'a apportée.

Je voudrais exprimer à tous mes camarades de laboratoire le plaisir que j'ai à travailler parmi eux.

Nouvelles méthodes de synthèses dans l'état solide de sels alcalins d'éléments à valences supérieures (*)

par

Gérard DUQUÉNOY

Laboratoire de Chimie Minérale de La Sorbonne, Professeur A. CHRÉTIEN,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris (5^e).

Les peroxydes — M_2O_2 — et superoxydes — MO_2 — alcalins n'ont fait l'objet que de rares études de réactions entre solides [1].

Notre travail comporte la mise au point de la préparation de ces oxydes en nous limitant aux cas de K, Rb, Cs dont le mode d'obtention est similaire. Puis nous les avons utilisés comme réactifs dans l'état solide compte tenu de leur caractère fortement basique, associés à des oxydes d'éléments à valence multiple et dont les sels alcalins étaient peu ou mal connus. Notre choix s'est porté sur la colonne VII A limitée au manganèse et au rhénium. Enfin, vu la nature des composés obtenus : manganates — Mn^{VI} — et mésoperrhénates — Re^{VII} — le tellure et l'iode furent utilisés comme éléments de comparaison en fonction des sels de même type qu'ils étaient susceptibles de donner : tellurates — Te^{VI} — et mésoperiodates — I^{VII} .

Enfin, dans le but de mettre en évidence l'anion MO_3^{3-} s'il existe, deux méthodes ont été utilisées : la cryoscopie et l'absorption infrarouge.

(*) Mémoire ultime de thèse soutenue le 26 mars 1971 à l'Université de Paris VI, pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A. O. 5409.

GÉNÉRALITÉS

Produit de départ.

Préparation des superoxydes alcalins (méthode de Hackspill [2]) : le métal est obtenu par réaction à 780° entre le chlorure alcalin et le calcium; il est purifié par distillation sous vide, puis recueilli dans une nacelle en aluminium préalablement recouverte d'un film d'oxyde protecteur.

SUPEROXYDE DE POTASSIUM

La température est maintenue 2 h à 170°, tandis que circule dans le tube-laboratoire des volumes égaux d'argon et d'oxygène. Ceci permet d'éviter la formation de protoxyde K_2O , volatil, qui entraîne une perte importante de métal.

Lorsque la masse métallique est devenue jaunâtre, nous élevons graduellement la température et le débit d'oxygène. A 350°, l'oxydation est poursuivie pendant 2 h sous oxygène pur avant refroidissement à 150° par heure.

SUPEROXYDES DE RUBIDIUM ET CÉSIMUM

Après distillation, le métal est refroidi avant introduction du mélange gazeux argon-oxygène. Débit gazeux et température (180° en 1 h 30 mn) sont maintenus constants pendant 2 h. Puis à 260°, la masse noire formée d'un mélange d'oxydes est broyée après refroidissement afin de permettre une oxydation complète. Les superoxydes ont alors l'avantage d'être pulvérulents.

Ces différents composés sont stockés dans des ampoules de verre scellées sous vide, ce qui permet de les garantir contre tout risque d'hydrolyse et de carbonatation jusqu'à leur utilisation.

PRÉPARATION DES PEROXYDES CORRESPONDANTS

Chacun d'eux a été obtenu par thermolyse du superoxyde sous argon sec :

— à 280° pendant 48 h pour obtenir K_2O_2 ,

— à 300° pendant 60 h pour obtenir Rb_2O_2 et Cs_2O_2 .

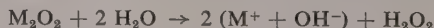
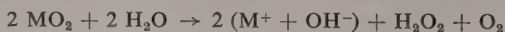
Ils sont conservés en tubes scellés sous vide.

IDENTIFICATION. DOSAGES

L'identification est faite par analyse radiocristallographique, tandis que la pureté des échantillons est évaluée à partir d'une série de quatre dosages :

— Détermination du métal

Dosage alcalimétrique de la solution obtenue par dissolution des oxydes dans l'eau :



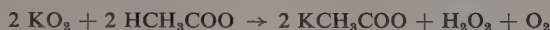
Ces solutions sont portées à ébullition pour détruire l'eau oxygénée formée, afin d'éviter toute influence sur l'indicateur coloré.

Le résultat est confirmé par photométrie de flamme. L'élément alcalin titre au moins 99,2 %.

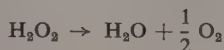
— *Dosage de l'oxygène superoxydique et peroxydique par gazométrie* (E. Seyb et J. Kleinberg) [3]

L'oxygène peroxydique et superoxydique sont déterminés séparément sur un même échantillon.

Le superoxyde, 150 à 200 mg, est ajouté à 5 cm³ de diéthylphtalate et refroidi à 0°. Un mélange de 8 cm³ d'acide acétique et de 2 cm³ de diéthylphtalate froid est alors ajouté. Le tout est continuellement agité; seul l'oxygène superoxydique se dégage. La décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène formé permet ensuite d'évaluer le volume d'oxygène peroxydique :



Une solution de 3 M FeCl₃ + 1 M HCl catalyse la décomposition de H₂O₂ :

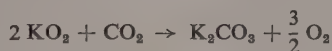


L'oxygène total étant déterminé sur un échantillon de même masse.

L'oxygène superoxydique total trouvé n'est pas inférieur à 97 % de la valeur théorique pour les échantillons utilisés en synthèses.

— *Détermination de la proportion de carbonate*

La carbonatation aisée des superoxydes alcalins entraîne une perte importante d'oxygène :



Les solutions de superoxyde dans l'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie en l'absence d'air sont titrées par HCl en présence de phtaléine et d'héliantine, ce qui permet d'évaluer respectivement la quantité d'anions OH⁻ libres issus de l'hydrolyse du superoxyde et celle de carbonate voisine de 3 % pour chacun des superoxydes.

PRÉPARATION DE Re₂O₇

Oxydation directe du métal sous un fort courant d'oxygène à 450°. L'oxyde jaune verdâtre est récupéré, par sublimation, dans des ampoules immédiatement scellées sous vide.

PRÉPARATION DE ReO₃

Nous procédons par oxydo-réduction des oxydes ReO₂ et Re₂O₇ en tube scellé à 500°, pendant 4 h [4].

L'équilibre éventuel de la réaction se trouve, dans ces conditions, totalement déplacé au bénéfice du solide ReO₃ :



Techniques opératoires.

THERMOGRAVIMÉTRIE

Effectuée avec une thermobalance Adamel, munie d'un four électrique à régulation linéaire de température, les variations de poids sont enregistrées sur un cylindre tournant

autour de son axe. Toutes les réactions avec produits hygroscopiques sont effectuées à la température initiale de 100° sous circulation gazeuse.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les diagrammes de R. X. sont obtenus par la méthode Debye-Scherrer utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Les poudres sont placées dans des capillaires en verre de Lindemann. Une détermination précise est obtenue par utilisation d'un diffractomètre Philips à enregistrement graphique. Le support est en béryllium de 2/10 de millimètre d'épaisseur, une mince couche de graisse assure l'isolation de la poudre.

ANALYSE SPECTRALE

Les spectres d'absorption dans le visible et l'U. V. ont été réalisés avec un spectrophotomètre Beckman, type D. B. à enregistrement automatique. Les cuves de 1 cm d'épaisseur sont en silice. Les résultats sont exprimés en pour-cent de transmission.

Les spectres I. R. sont obtenus avec un appareil à réseaux Perkin-Elmer, linéaire en nombre d'ondes, permettant l'exploration de 4 000 à 400 cm^{-1} . La spectrophotométrie de flamme a toujours été utilisée pour le dosage des alcalins.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Un appareil Netzsch détecte les effets thermiques par couples thermoélectriques platine-platine rhodium et enregistrement, après amplification, par un millivoltmètre M. E. C. I. double piste. L'alumine frittée sert de référence.

MESURES MAGNÉTIQUES

La méthode utilisée est celle de Faraday. La substance de masse m et de susceptibilité magnétique χ est soumise dans un champ magnétique H non uniforme à la force :

$$f = m \frac{dH}{d\chi}$$

$\frac{dH}{d\chi}$ = gradient de champ dans la direction de la force.

La substance de référence, permettant la détermination de $H \frac{dH}{d\chi}$, est le sel de Mohr.

L'appareil est un électroaimant Beaudoin, alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V. La force exercée par H sur la substance est mesurée au moyen d'une balance Mettler au 1/100 de milligramme. La méthode à champ variable de Gouy permet de vérifier que les impuretés ferromagnétiques sont négligeables.

CRYOSCOPIE

Un creuset de platine forme haute est placé dans un four électrique vertical, à programme, où la température est repérée par un thermocouple nickel chrome et constantan (BTE-CTE). L'isolement est assuré par une gaine de pythagoras, elle-même enfermée dans une gaine de platine. Une agitation mécanique énergique à l'aide d'un agitateur de platine assure l'homogénéité du milieu fondu. L'enregistrement de la courbe se fait à l'aide d'un potentiomètre de précision M. E. C. I. Les mesures sont faites au refroidissement. Au maximum de sensibilité de l'appareil, nous pouvons mesurer une différence de température de 0,2° C.

ANALYSE CHIMIQUE

- Alcalins : par photométrie de flamme.
- Alcalis : par alcalimétrie.
- Manganèse : à l'état de bioxyde ou de permanganate, par un excès d'acide oxalique et titrage en retour par le permanganate de potassium [5].
- Rhénium [6] [7] : gravimétrie du complexe tétraphénylarsonium $(C_6H_5)_4AsReO_4$ couplée à la spectrophotométrie d'absorption dans l'U. V. Les maxima utilisés sont situés à 2 060 et 2 030 Å.
- Iode, comme I^- : après réduction des solutions par l'hydrazine, gravimétrie sous forme d'iodure d'argent.
- comme IO_3^- : par une solution 0,1 N de thiosulfate.
- Tellure : gravimétrie du corps simple obtenu lors de la réduction des solutions de tellurates par le chlorhydrate d'hydrazine en milieu acide.

Une précipitation complète nécessite le maintien de la température au voisinage de l'ébullition pendant l'adjonction graduelle du réactif. Néanmoins, le premier filtrat doit toujours être porté à ébullition en présence d'un excès de réactif, car une faible proportion de tellure échappe fréquemment à la première précipitation.

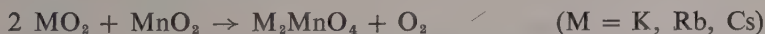
I. SUPEROXYDES ALCALINS. BIOXYDE DE MANGANÈSE. MANGANATES DE K, Rb, Cs

Les mélanges d'oxydes, pour un rapport métallique $\frac{M}{Mn} = 2$, réagissent aisément pour donner le manganate.

I. Mode opératoire.

Les échantillons de poudre, intimement broyés, sont introduits dans le tube laboratoire où circule de l'oxygène gazeux. Le programme de chauffe est de 100° par heure; plus rapide, l'union des réactifs est fréquemment explosive; plus lent, les sels obtenus sont mal cristallisés, ils nécessitent des recuits de plusieurs heures.

La réaction de formation :



est suivie par thermogravimétrie. La courbe de perte de poids est régulière et peut s'interpréter comme une réaction de diffusion dans l'état solide sans phase intermédiaire quel que soit l'échauffement (fig. 1). Lente tout d'abord, la perte de poids s'accélère vers 250° et se termine entre 340 et 400°, suivant l'élément M, par un palier qui subsiste jusqu'à 700°.

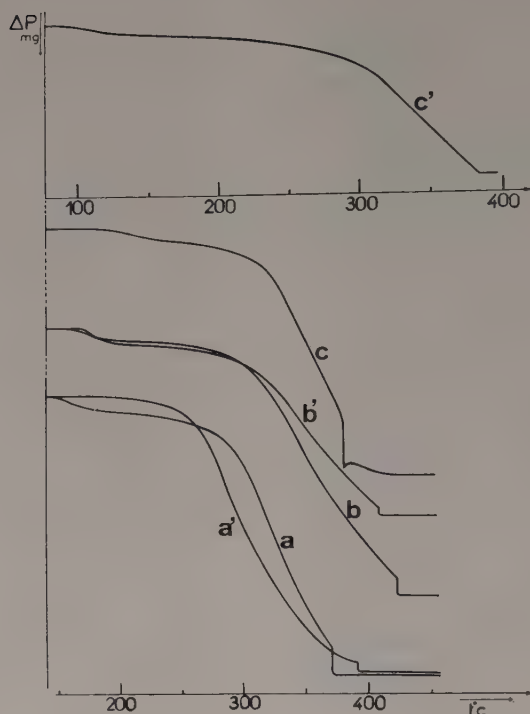


Fig. 1.

a : Rb_2MnO_4 (100° C/h).

b : K_2MnO_4 (100° C/h).

c : Cs_2MnO_4 (100° C/h).

a' : Rb_2MnO_4 (50° C/h).

b' : K_2MnO_4 (50° C/h).

c' : Cs_2MnO_4 (50° C/h).

Le produit, après refroidissement — 150° par heure — est légèrement fritté, vert foncé à reflets noirs, instable à l'air où il s'hydrolyse lentement en permanganate et bioxyde de manganèse. Cette réaction sera utilisée pour le dosage des éléments.

II. Mécanisme réactionnel.

Les superoxydes alcalins sont des oxydants énergiques, aussi avons-nous cherché à déterminer quel pouvait être le rôle de l'oxygène superoxydique. Les variations des conditions expérimentales ont porté sur quatre grandeurs :

- débit du courant d'oxygène gazeux,
- son remplacement par un gaz neutre,
- absence de circulation gazeuse (vide dynamique),
- nature du composé utilisé : peroxyde au lieu du superoxyde dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Les variations du débit d'oxygène n'ont pas modifié notablement le déroulement de la réaction, ni le produit final. Sous gaz neutre et sous vide, nous obtenons un système biphasé : manganate et bioxyde de manganèse en excès; ce dernier composé mis en évidence par mesure magnétique et diffraction X.

Le tableau ci-dessous résume les effets comparés des réactions sous oxygène et sous gaz neutre.

TABLEAU I

$t^{\circ}\text{C}$	200	250	280	330	400	200	250	280	330	400
MnO_2	TF	TF	m	tf	/	TF	TF	F	f ⁺	tff
KO_2	m	m ⁻	tf	/	/	m	f	tff	/	/
RbO_2	m	f	tf	/	/	m	f	tff	/	/
CsO_2	m	m ⁻	f	tf	/	m	f	tf	tff	/
M_2MnO_4	/	tf	m	F	TF	/	/	f	m ⁺	TF
100° C par heure sous O_2						100° C par heure sous N_2				

La similitude des phénomènes observés prouve que si l'oxygène du courant gazeux n'intervient pas directement dans le processus réactionnel, il a cependant un effet non négligeable par son action stabilisatrice des superoxydes qui ralentit leur thermolyse et se traduit par une plus grande pureté du sel obtenu.

L'apparition du manganate à basse température confirme un phénomène de diffusion avec oxydation directe à la valence VI du manganèse.

Sous vide, la réaction est complète en présence d'un excès de 5 % de superoxyde, mais les sels obtenus sont très instables et leur mise en solution provoque instantanément leur altération, même en milieu fortement basique.

En présence de M_2O_2 , sous oxygène et sous azote, les réactions sont très incomplètes, elles ne répondent pas à l'équation théorique :



Les pertes de poids enregistrées sont, en effet, d'un atome-gramme d'oxygène par mole de peroxyde. Il en résulte un mélange biphasé MnO_2 (F), M_2MnO_4 (m).

III. Identification. Diffraction X.

La reproductibilité des résultats obtenus est confirmée par l'étude des spectres de R. X. Les raies des diagrammes de poudre des sels de K, Rb,

Cs ont été données dans une de nos publications antérieures (*).

Le spectre du manganate de potassium ainsi obtenu est en bon accord avec celui de F. H. Herbststein [8] qui a préparé ce composé par thermolyse ménagée du permanganate en milieu fortement alcalin [9].

Les paramètres indiqués permettent, par isotypie, d'indexer les spectres des sels de Rb et Cs dans le système orthorhombique en respectant les règles d'extinction dérivées de l'étude faite sur monocristal par F. H. Herbststein [8]. Les paramètres s'en déduisent :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Rb_2MnO_4	$7,997 \pm 0,005$	$10,670 \pm 0,008$	$6,044 \pm 0,005$
Cs_2MnO_4	$8,360 \pm 0,005$	$11,052 \pm 0,009$	$6,247 \pm 0,005$

Les mesures de densité donnent le nombre de molécules par maille à par tir de la relation usuelle :

$$n = \frac{a^3 \text{ND}}{\text{M}}$$

a = paramètres,

N = nombre d'Avogadro,

M = masse molaire.

Soit :

	K_2MnO_4	Rb_2MnO_4	Cs_2MnO_4
d	$2,80 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,02$	$4,35 \pm 0,02$
n	3,99	3,97	3,93

soit 4 motifs par maille.

La structure complète a été faite, pour le sel de potassium par G. Pale-nik [10]. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre déformé autour de K. La longueur variable des liaisons K-O ($2,794$ à $3,012$ Å), permet d'envisager une structure semblable pour des cations de taille supérieure tels Rb^+ et Cs^+ ; l'écart maximum (K^+ à Cs^+) étant inférieur à $0,3$ Å.

IV. Dosages.

ABSORPTION U. V. ET VISIBLE

L'identification comme manganates par diffraction X a été confirmée par spectrophotométrie d'absorption. L'eau distillée servant à la préparation des solutions doit être exempte d'anhydride carbonique, car l'acide

(*) G. DUQUÉNOY, C. R. Acad. Sc., Sér. C, t. 268, 1969, p. 828-830.

correspondant dismute rapidement le manganate en permanganate et bioxyde de manganèse. Les solutions diluées de chaque sel sont vertes et stables de deux à trois heures. Cette stabilité est considérablement accrue en milieu légèrement alcalin : 0,05 N en potasse, rubidine et césine. Les spectres sont identiques pour les trois manganates : spectre de l'ion MnO_4^{2-} [11], absence de MnO_4^- et MnO_4^{3-} .

Les concentrations optima des solutions en ions MnO_4^{2-} sont de l'ordre de 35 mg par litre.

CHIMIQUES

La formule de chaque composé a été précisée par dosages chimiques utilisant la réaction de dismutation du manganèse VI en milieu acide :



et compte tenu de la perte de poids lors de la formation.

Un dosage manganimétrique en deux temps par excès d'acide oxalique et titrage en retour par le permanganate de potassium permet d'évaluer la totalité du manganèse. L'alcalin est dosé par photométrie de flamme après décoloration des solutions de faibles concentrations par l'acide oxalique en milieu sulfurique (concentration K^+ : 5 mg/litre, Rb^+ et Cs^+ : 250 mg/litre). L'ensemble des résultats obtenus conduit, pour chaque élément, à deux compositions extrêmes : $\text{M}_{1,96-1,99}$, $\text{Mn}_{0,97-1,00}$, $\text{O}_{3,90-3,95}$.

MAGNÉTIQUES

En accord avec les travaux antérieurs sur le manganate de potassium [12], nous observons que chacun des sels est paramagnétique. Ils obéissent à la loi de Curie-Weiss :

$$\text{K}_2\text{MnO}_4 \dots\dots\dots 77-420^\circ \text{ K } (\theta = -8)$$

$$\text{Rb}_2\text{MnO}_4 \dots\dots\dots 77-400^\circ \text{ K } (\theta = -8)$$

$$\text{Cs}_2\text{MnO}_4 \dots\dots\dots 77-440^\circ \text{ K } (\theta = -6)$$

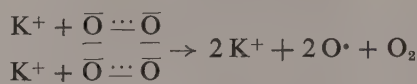
Le moment effectif μ_{eff} varie de 1,79 à 1,85 M. B., pour les échantillons utilisés lors des dosages, ce qui correspond au moment de spin seul pour un électron célibataire. La présence de MnO_2 en tant qu'impureté entraîne des variations importantes dans les valeurs de μ_{eff} , car la susceptibilité molaire croît alors très rapidement; elle double pour 2,5 % de MnO_2 (tableau II).

TABLEAU II

	χ_M théor.	$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sqrt{n(n+2)}}$	χ_M trouvé	$\frac{\mu_{\text{eff}}}{2,839\sqrt{\chi_M(T-\theta)}}$
$\text{K}_2\text{MnO}_4 \dots$	1 283	1,732	1 356 < » < 1 450	1,78 < » < 1,84
$\text{Rb}_2\text{MnO}_4 \dots$	1 283	1,732	1 361 < » < 1 458	1,79 < » < 1,85
$\text{Cs}_2\text{MnO}_4 \dots$	1 275	1,732	1 355 < » < 1 445	1,79 < » < 1,84

Les règles de Hund permettent une interprétation électronique de la réaction de formation :

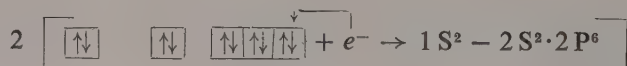
le manganèse $4+$ à la configuration $3d^3$, le superoxyde à une structure ionique $\text{M}^+ + \text{O}_2^-$. Dans l'ion O_2^- , l'électron responsable du paramagnétisme ne peut être localisé. L'oxygène qui s'échappe au cours de la réaction de synthèse à la structure $\text{O} = \text{O}$ et provient de :



l'oxygène oxydant étant alors celui sur lequel se fixe l'électron célibataire ($\text{O}^\bullet$). L'oxydation du manganèse :



libère deux électrons susceptibles de saturer la couche externe de chaque atome d'oxygène déjà porteur d'un électron supplémentaire :



et passe ainsi de la structure $3 d^3$ (Mn^{4+}) à $3 d^1$ (Mn^{6+}) où ne subsiste qu'un seul électron célibataire.

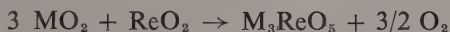
V. Décomposition du permanganate de K par KO_2 .

Par analogie à la préparation du manganate [8] en milieu fortement basique, le même type de réaction par voie solide est à envisager à partir de l'oxyde basique KO_2 en excès $\left(\frac{\text{KO}_2}{\text{KMnO}_4} = 3 \right)$. Pour une chauffe de $100^\circ/\text{h}$, la transformation est totale à 360° . Mais le sel obtenu est difficilement purifiable.

II. SUPEROXYDES ALCALINS. BIOXYDE DE RHÉNIUM. MÉSOPERRHÉNATES DE K, Rb, Cs

La préparation de composés oxygénés de Re⁷ autres que le type ReO_4^- a été inventoriée par R. Sholder et K. C. Huppert [13], [14]. Partant de perrhénates M_IReO_4 ($\text{M}_I = \text{Li, Na, K}$) et $\text{M}_{II}(\text{ReO}_4)_2$ ($\text{M}_{II} = \text{Ba, Sr, Ca}$), par action d'un oxyde ou d'un hydroxyde, ces auteurs ont obtenu des composés de type méso : M_3ReO_5 ($\text{M} = \text{Na, K, } 1/2 \text{ Ba, } 1/2 \text{ Sr}$) et para : M_5ReO_6 ($\text{M} = \text{Li, Na, } 1/2 \text{ Ba, } 1/2 \text{ Sr, } 1/2 \text{ Ca}$). Cependant, les conditions expérimentales n'étaient pas toujours favorables à la purification de ces produits.

Notre méthode, par voie solide, entre le superoxyde alcalin et le bioxyde de rhénium nous a permis de mettre en évidence la formation quantitative du mésoperrhénate :



Mode opératoire.

La réaction est suivie par thermogravimétrie sous courant d'oxygène. L'échauffement ne doit pas dépasser 100°/h, sinon le mélange, intimement broyé, réagit fréquemment avec violence entraînant une perte importante de réactifs, tandis que le résidu est un mélange de trois phases : M_3ReO_5 , MReO_4 , ReO_2 .

La nature du bioxyde de rhénium influe considérablement sur le déroulement de la réaction; il est nécessaire de n'utiliser que la forme stable stœchiométrique.

Les courbes thermogravimétriques montrent une perte de poids irrégulière, qui, lente tout d'abord, s'accélère vers 200-240°, puis à nouveau vers 320-350°, suivant le sel préparé. La fin de la réaction est marquée par un palier voisin de 400° (fig. 2). Des recuits de plusieurs heures favorisent la cristallisation des composés rouge brun à chaud, jaune-orangé à la température ordinaire.

Ils sont très hygroscopiques.

Mécanisme réactionnel.

Deux mécanismes sont à envisager :

- réaction entre phases solides,
- intervention d'une phase gazeuse, vapeur Re_2O_7 ou oxygène du courant gazeux.

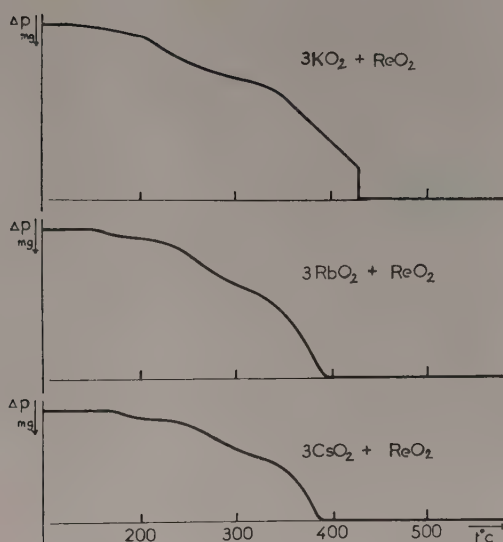
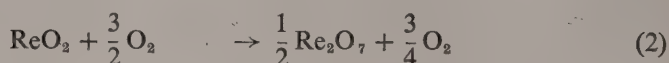
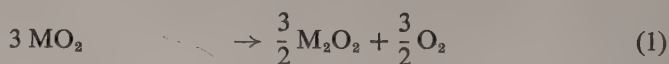


Fig. 2.

Des variations du débit gazeux ne modifient pas l'allure générale du phénomène, ni les caractéristiques des sels obtenus. L'intervention de la phase Re_2O_7 pourrait résulter du schéma :



Les réactions (2) et (3) sont susceptibles de traduire les variations de pente des thermogrammes aux températures 200-240° et 320-350°. Voici les résultats donnés par les spectres de R. X des poudres obtenues, après refroidissement rapide, pour des réactions interrompues à 200, 240, 280, 320, 350, 430° :

TABLEAU III

$t^\circ \text{C}$	MO_2	M_2O_3	ReO_2	Re_2O_7	M_3ReO_5
200	m	/	TF	/	/
240	f ⁺	/	F	/	tff
280	f	/	F ⁻	/	f
320	tf	/	m ⁻	/	F
350	/	/	tf	/	F ⁺
430	/	/	/	/	TF

Les composés susceptibles de se former selon le processus envisagé n'ont pas été mis en évidence. De plus, l'apparition de la phase M_3ReO_5 à basse température permet d'envisager une réaction de diffusion dans l'état solide sans stade intermédiaire. Les changements de pente des thermogrammes représenteraient alors une augmentation de la vitesse de réaction corrélative à l'augmentation de température. Afin d'étayer ces résultats et vérifier le rôle du courant gazeux, j'ai étudié cette synthèse sous gaz neutre et sous vide ainsi que les binaires ci-après :



— dans les proportions stœchiométriques de formation du composé M_3ReO_5 ,

— dans des proportions différentes $\left(0,5 \leq \frac{\text{M}}{\text{Re}} \leq 5\right)$ afin de déceler d'éventuelles phases du Re^7 autres que celles obtenues.

Sous argon ou sous vide, la réaction initiale de formation fournit les mésoperrhénates fréquemment souillés de métaperrhénates. Comme dans le cas des manganates, la présence d'oxygène doit contribuer à ralentir la thermolyse du superoxyde et améliorer le rendement de la réaction.

Le tableau IV résume les observations concernant les binaires *a*, *b*, *c* précédents pour $\frac{\text{M}}{\text{Re}} = 3$.

TABLEAU IV

		$\text{K}_3\text{ReO}_5\text{-KReO}_4$		$\text{Rb}_3\text{ReO}_5\text{-RbReO}_4$		$\text{Cs}_3\text{ReO}_5\text{-CsReO}_4$	
$\text{ReO}_2\text{-M}_2\text{O}_2$	sous Ar	tff	TF	tff	TF	tff	TF
(a)	sous O_2 (*)	f	TF	f	TF	tf	TF
$\text{Re}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{O}_2$	sous Ar	tf	TF	f	F	tf	TF
(b)	sous O_2 (*)	f	TF	f ⁻	TF	f	TF
$\text{Re}_2\text{O}_7\text{-MO}_2$	sous Ar	TF	tff	TF	tff	TF	tf
(c)	sous O_2 (*)	TF	tff	TF	tff	TF	tf

(*) Faible prise de poids au départ correspondant à l'oxydation d'une petite quantité de peroxyde.

Deux faits résultent de ce tableau :

— l'action d'un peroxyde sur un oxyde de rhénium IV ou VII ne mène qu'au métaperrhénate plus ou moins pur,

— seul le superoxyde conduit au mésoperrhénate, ce qui semble donc exclure la possibilité d'intervention d'une phase gazeuse en accord avec les observations consignées dans le tableau III.

Pour les proportions $\frac{M}{Re} \neq 3$, aucune combinaison nouvelle n'a été mise en évidence.

Spectres de diffraction X. Densité.

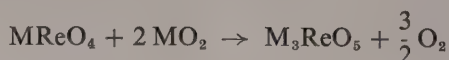
La reproductibilité de chaque réaction de synthèse est confirmée à l'aide des spectres de diffraction X. Les intervalles des plans réticulaires ont pu être précisés par diffractométrie. Les spectres des sels de potassium et de rubidium sont très voisins, celui de césium, très différent (*).

Densités mesurées dans le xylène à 23° :

K_3ReO_5	$3,93 \pm 0,02$
Rb_3ReO_5	$4,70 \pm 0,02$
Cs_3ReO_5	$5,62 \pm 0,02$

Autre mode de formation.

Le mésoperrhénate est obtenu par action du superoxyde alcalin sur le métaperrhénate :



La réaction, lente jusque vers 300°, s'accélère alors très rapidement et se termine à 450° par un palier horizontal (fig. 3, tableau V b). L'échauffement est de 75°/h sous circulation d'oxygène, 100 cm³/mn.

En présence de peroxyde, la formation de mésoperrhénate n'est que très partielle :



la perte d'oxygène est variable et comprise entre 1/2 et 7/8 de O₂.

(*) A. CHRÉTIEN, G. DUQUÉNOY, *C. R. Acad. Sc., Sér. C*, t. 268, 1969, p. 509-512.

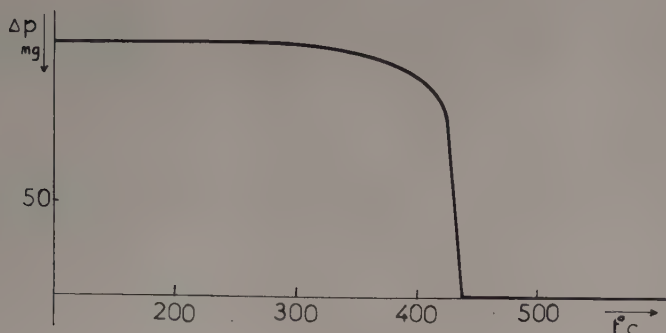


Fig. 3. — Préparation du mésoperrhénate à partir du métaperrhénate (100° C/h).

TABLEAU V

a) $3 \text{ MO}_2 + \text{ReO}_5$

	K_3ReO_5			Rb_3ReO_5			Cs_3ReO_5		
	théor.	trouvé	%	théor.	trouvé	%	théor.	trouvé	%
Re-mg voie chim.	21,07	20,40	3,2	27,16	26,3	3,5	24,64	23,82	3,4
Re-mg absorp. U. V.	7,7	7,6	1,8	13,21	12,95	1,9	18,04	17,7	1,9
3 $\text{M}^{+}\text{-mg}$	117,3	115,85	1,5	64,06	62,8	2	57,09	55,9	2,1
2 OH^{-} ion. g 10^{-3}	0,206	0,2008	2,5	0,4100	0,3998	2,5	0,2962	0,2935	1
$3/2 \text{ O}_2$	73,92	73,4	1	96,4	98,0	2,0	64,8	65,5	1,2

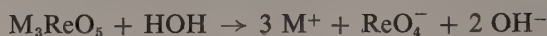
b) $2 \text{ MO}_2 + \text{MReO}_4$

	K_3ReO_5			Rb_3ReO_5			Cs_3ReO_5		
	théor.	trouvé	%	théor.	trouvé	%	théor.	trouvé	%
Re-mg voie chim.	20,36	19,9	2,4	21,5	21,0	1,9	12,18	11,9	2,5
Re-mg absorp. U. V.	11,25	11,05	1,9	11,24	11,1	1,1	11,86	11,70	1,5
3 $\text{M}^{+}\text{-mg}$	117,3	115,0	1,8	38,93	38,35	1,5	30,66	30,73	0,3
2 OH^{-} ion. g 10^{-3}	0,3467	0,3406	2,0	0,1991	0,1957	1,5	0,3629	0,3576	1,5
$3/2 \text{ O}_2$	71,54	72,2	0,9	89,3	87,8	1,7	86,3	86,9	1

Ce fait tend donc à confirmer le rôle prépondérant de l'oxygène super-oxydique mis en évidence au cours des précédentes réactions d'oxydation.

Identification. Dosages.

Le mésoperrhénate est caractérisé par quatre dosages dont trois en solution aqueuse à 20° basés sur l'hydrolyse qui donne le métaperrhénate [15] :



Rhénium sous deux formes :

- perrhénate de tétraphénylarsonium,
- spectrophotométrie dans l'U. V. [16].

La seconde méthode a été plus largement utilisée du fait d'une bonne reproductibilité des résultats :

Les solutions incolores de l'ion ReO_4^- obéissent à la loi de Beer-Lambert jusqu'à 25 mg/litre au moins. Le spectre d'absorption révèle deux maxima utilisables pour les dosages, 2 060 et 2 030 Å. Le spectre a été complété jusqu'à 1 800 Å (fig. 4). La droite d'étalonnage — densité optique en fonction de la concentration — est tracée à partir de solutions de diverses concentrations en ReO_4^- (50 à 500 mg/litre). Le coefficient d'extinction molaire ϵ vaut respectivement 6 070 et 6 960 aux longueurs d'ondes utilisées.

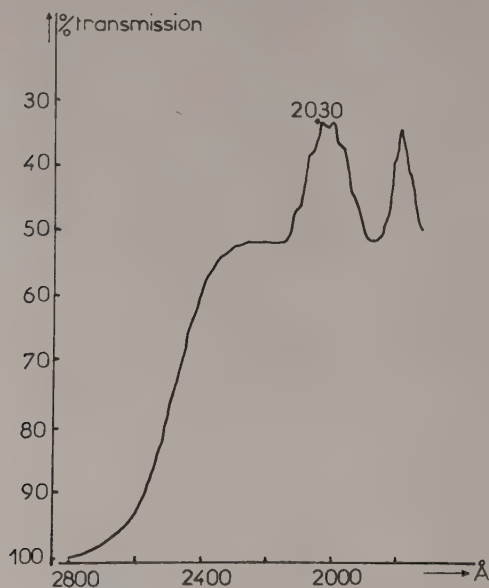


Fig. 4. — Spectre d'absorption U. V. de l'anion ReO_4^- .

Le tableau V montre les résultats fournis par l'une de ces analyses.

La formule des mésoperrhéates est comprise entre deux extrêmes pour chaque élément :

$$M_{2,95-3,0}Re_{0,94-0,98}O_{4,8-4,9} \quad \text{soit} \quad M_3ReO_5 \quad (\text{tableau V a})$$

Les cations alcalins, en concentration suffisante, précipitent l'anion ReO_4^- . La réaction d'hydrolyse a été utilisée dans la préparation de petites quantités de perrhéate de Rb et Cs avant la mise au point de leur synthèse. L'alcali formé est éliminé par lavages à l'alcool éthylique. Après séchage, il reste une poudre blanche, cristallisée, de formule $MReO_4$. Les données correspondent à celles figurant dans la bibliographie. Le spectre de poudre de $CsReO_4$ n'a cependant pas été publié par J. Beintema et F. M. Jaeger [17] [18] qui firent une étude sur monocristal. Partant des données de ces auteurs :

$$\begin{aligned} \text{système orthorhombique, paramètres } a &= 5,737 \pm 0,03, \\ b &= 5,968 \pm 0,03, \\ c &= 14,241 \pm 0,07, \end{aligned}$$

nous avons pu indexer la totalité des raies du spectre de poudre de notre sel, compte tenu des règles d'extinction (tableau VI).

TABLEAU VI



orthorhombique $a = 5,737$, $b = 5,968$, $c = 14,241$

d_{mes}	d_{calc}	I/I_0	hkl	d_{calc}	d_{mes}	I/I_0	hkl
5,51	5,504	tf	0 1 1	1,805	1,806	m	3 1 1
5,33	5,321	tf	1 0 1	1,789	1,788	tff	2 2 4
3,96	3,972	tf	1 1 1	1,778	1,780	m	0 0 8
3,71	3,715	tf	0 1 3	1,756	1,764	m	3 1 2
3,56	3,560	TF	0 0 4				
3,11	3,118	tf	1 1 3	1,692	1,700	tf	{ 1 0 8
2,98	2,984	m	0 2 0	1,665	1,662	tff	{ 3 1 3
2,855	2,848	m	0 0 5	1,652	1,659	tff	1 3 4
2,795	2,810	tf	2 0 1	1,589	1,593	tff	2 0 7
2,74	2,751	tff	0 2 2	1,562	1,569	tff	2 3 2
2,445	2,455	tff	2 0 3				3 5
2,34	2,346	tf	1 1 5	1,523	1,529	f	{ 0 1 9
2,28	2,287	m	0 2 4	1,505	1,512	f	{ 0 2 8
2,225	2,234	m	2 0 4	1,486	1,492	f	2 0 8
2,06	2,068	tf	2 2 0	1,465	1,466	m	0 4 0
2,052	2,058	F	1 1 6	1,437	1,437	f+	2 1 8
2,013	2,021	tff	2 0 6	1,367	1,368	tff	1 4 1
1,931	1,939	tff	1 2 5	1,339	1,338	m	4 1 2
1,890	1,895	tff	1 2 5	1,317	1,318	f	4 1 3
1,852	1,857	tff	0 2 6				2 4 1

Analyse thermique.

L'analyse thermique de chacun des mésoperrhéates préparés ici montre un accident réversible à :

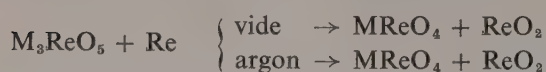
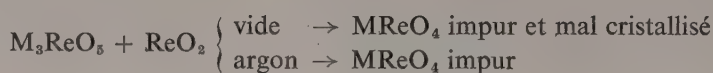


Quoique les sels aient une bonne stabilité thermique jusque vers 800° , des essais de spectres de diffraction X à haute température n'ont donné aucun résultat du fait de l'hydrolyse des composés à l'échauffement.

L'analyse thermique basse température n'a révélé aucun phénomène jusqu'à -160° .

Réduction.

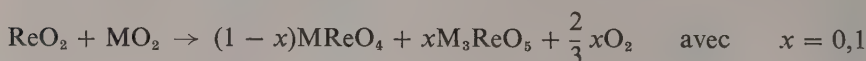
Dans le but de stabiliser d'éventuels composés du rhénium à un degré d'oxydation inférieur à VII, j'ai réalisé des réductions ménagées par le bioxyde ReO_2 et le Re métallique, sous argon et dans le vide de 300 à 500° . Les seuls composés obtenus sont ceux correspondant aux valences les plus stables du Re : IV et VII.



SUPEROXYDES MO_2 . OXYDES DE RHÉNIUM

1° $\text{ReO}_2 + \text{MO}_2$

L'étude thermogravimétrique de ce mélange pour un échauffement de $100^{\circ}/\text{h}$ sous oxygène, montre une faible perte de poids. Spectres de R. X et dosages font état de la présence de deux phases : MReO_4 (TF) et M_3ReO_5 (f).



2° $\text{ReO}_2 + 2 \text{MO}_2$

Dans les mêmes conditions opératoires que ci-dessus, nous observons :



Pour les mélanges plus riches en superoxydes, M_3ReO_5 devient la phase dominante.

3° $xReO_2 + MO_2$

Tous les binaires, pour $x < 1$, conduisent à des mélanges de phases où figure de plus en plus intensément ReO_2 .

4° $Re_2O_7 + xMO_2$

$$-x = 6 \left(\frac{M}{Re} = 3 \right)$$

Ce binaire met en jeu un anhydride et un oxyde basique forts aussi est-il très réactif. Il est nécessaire que chaque oxyde soit broyé séparément, leur mélange n'étant homogénéisé qu'à la spatule, avec précaution, afin d'éviter une union prématurée toujours violente.

Les thermogrammes réalisés ont tous la même allure (fig. 5) pour un programme de chauffe de 25 à 75°/h sous oxygène. La chute de poids intervient à une température d'autant plus basse que la chauffe est plus rapide.

La soudaineté de la combinaison et l'homogénéisation partielle des poudres conduisent à un mélange de phases : M_3ReO_5 et $MReO_4$ tandis que du Re_2O_7 se condense sur les parois froides du tube laboratoire.

$$-x \neq 6$$

Les réactions sont moins violentes, mais ne conduisent qu'aux phases précitées.

5° $ReO_3 + xMO_2$

ReO_3 réagit essentiellement par ses produits de thermolyse à savoir : ReO_2 - Re_2O_7 - O_2 (Deschanvres [19]). Comme cette transformation est lente, nous voulions savoir si les conclusions précédentes pouvaient s'appliquer dans le cas présent.

$$-x = 1$$

Sans précautions particulières, il se forme en majeure partie du Re_2O_7 coexistant avec le métaperrhénate. Par contre, en tube scellé sous vide,

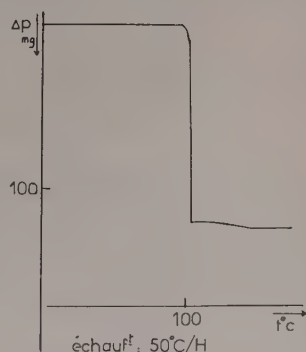
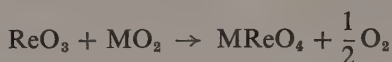


Fig. 5. — $Re_2O_7 + MO_2$
($M/Re = 3$).

Re_2O_7 ne se forme pas; la pression interne du tube liée au dégagement d'oxygène oriente la réaction suivant :



laquelle est complète à 300°. La poudre issue du broyage est légèrement grisâtre, mais les analyses n'ont pas permis de déceler la présence d'autres phases sauf dans le cas du césium où ReO_2 apparaît toujours dans ces conditions.

— $x > 1$

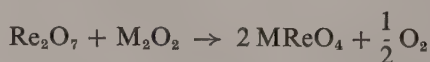
Ces mélanges ont été réalisés uniquement sous oxygène, Re_2O_7 n'apparaît plus. Le stade final est biphasé : MReO_4 et M_3ReO_5 . Ce dernier sel est en phase forte pour $x > 2$.

ReO_3 n'a donc révélé aucun composé nouveau, mais a permis d'atteindre, seul ou en mélange, les mêmes sels du Re VII que ceux obtenus à partir de ReO_2 et Re_2O_7 , ce qui semble confirmer les observations de Deschanvres.

OXYDES DE RHÉNIUM. PEROXYDES M_2O_2

Les diverses réactions réalisées à partir de ReO_2 et ReO_3 en présence d'une quantité variable de peroxyde, n'ont donné que le métaperrhénate MReO_4 fréquemment associé au mésoperrhénate ou à l'un des réactifs en faible proportion.

En présence de Re_2O_7 , la réaction :

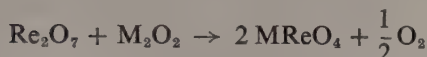
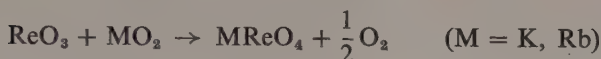
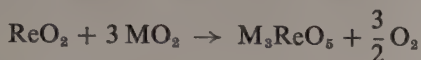


est d'un rendement très élevé si la température est maintenue à 95° pendant 1 h avant de poursuivre l'échauffement sous argon à 50° C/h jusqu'à 380° C. Cette méthode nous a fourni les métaperrhénates utilisés dans la synthèse des mésoperrhénates.

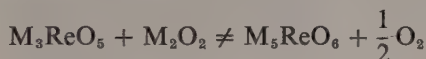
En conclusion.

L'étude des combinaisons des oxydes de rhénium avec les peroxydes et superoxydes alcalins a permis de mettre en évidence trois types de réac-

tions conduisant à deux séries de composés définis du Re VII : les mésoperrhénates et métaperrhénates respectivement :



Tous les essais de synthèse d'autres composés du Re VII, dimésoperrhénates et orthoperrhénates en particulier, n'ont pas abouti suivant les schémas réactionnels envisagés :



III. MÉSOPERIODATES DE K-Rb-Cs

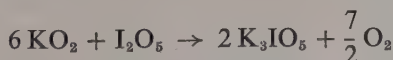
Autre élément à valence multiple, l'iode, comme le rhénium, nous a conduit à la formation de sels de type « méso » en présence des superoxydes alcalins. Seul, le sel de potassium avait été signalé, R. Sholder et K. C. Huppert [13]. Nous avons mis en jeu l'anhydride iodique — I_2O_5 — les iodates — IO_3M — et le periodate de potassium.

L'existence d'un paraperiodate — K_5IO_6 — distingue K de Rb et Cs.

Mode opératoire.

A PARTIR DE L'ANHYDRIDE IODIQUE : MÉSOPERIODATE DE K

Si le rapport K/I des deux oxydes mis en jeu est trois, le rendement est quantitatif pour la formation du sel K_3IO_5 . L'iode passe de la valence V à la valence VII :



L'étude thermogravimétrique avec échauffement de 100°/h sous courant

d'oxygène manifeste trois paliers intermédiaires séparés par de faibles pertes de poids (fig. 6). Le dernier est interrompu par une chute brutale, pratiquement instantanée vers 300°. Cependant, le sel obtenu se trouve associé à un autre composé à valence VII de l'iode : le paraperiodate K_5IO_6 . Ce dernier a été mis en évidence par l'écart entre la perte de poids observée et celle théorique de la réaction ci-dessus, la variation des spectres de R. X pour des proportions légèrement différentes des réactifs :

- les mélanges plus riches en superoxydes évoluent vers la forme « méso », obtenue seule dès la mise en jeu de 6,5 moles de KO_2 par mole de I_2O_5 ;
- les mélanges moins riches en superoxydes donnent un renforcement du « para » au détriment du « méso » sans que ce dernier disparaisse. Au-dessous de 5 KO_2 , apparaît le iodate KIO_3 .

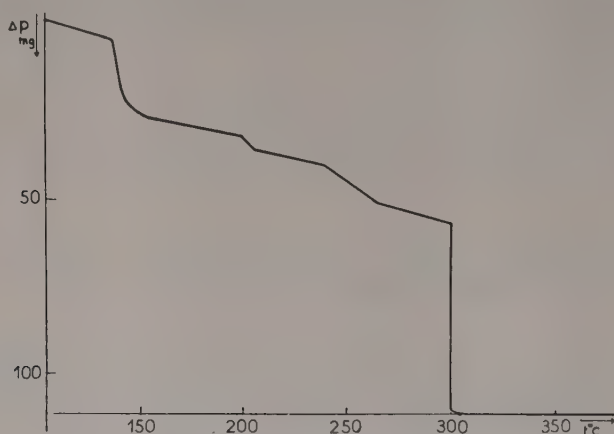
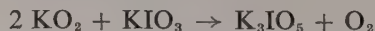


Fig. 6. — Formation du mésoperiodate K_3IO_5 par union de I_2O_5 et KO_2 ($K/I = 3$).

Enfin la synthèse du paraperiodate à partir du peroxyde nous a permis de vérifier la formule de ce composé et son spectre X.

A PARTIR DE L'IODATE DE POTASSIUM

La réaction :



se vérifie parfaitement par thermogravimétrie. L'échauffement est de 100°/h sous courant d'oxygène. La perte de poids est régulière de 380 à 590°, palier de fin de réaction. L'absence d'intermédiaire favorise l'obtention d'un sel plus pur que précédemment confirmé par spectrographie X et dosages (fig. 7).

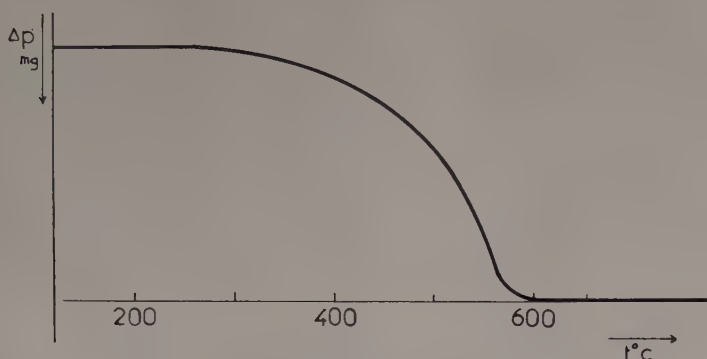


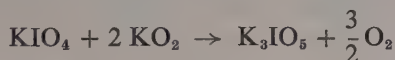
Fig. 7. — Formation du mesopériodate K_3IO_5 par union de KIO_3 et KO_2 .

A PARTIR DU PERIODATE DE POTASSIUM

Ce sel nous fournit de l'iode au degré d'oxydation VII. La formation théorique du mésopériodate revient à fixer une molécule de protoxyde K_2O sur le periodate :



La présence de KO_2 fournit la possibilité d'accéder au composé dont le rapport O/K est le plus élevé : 1,66 pour le méso, 1,2 pour le para. L'échauffement optima est de $75^\circ/h$. Trop lent, il mène à un mélange de phases, trop rapide, la réaction se déclenche brutalement lorsque la température atteint la zone de décomposition de KIO_4 , soit 300° :



Les thermogrammes présentent deux paliers intermédiaires séparés par de faibles pertes de poids (fig. 8).

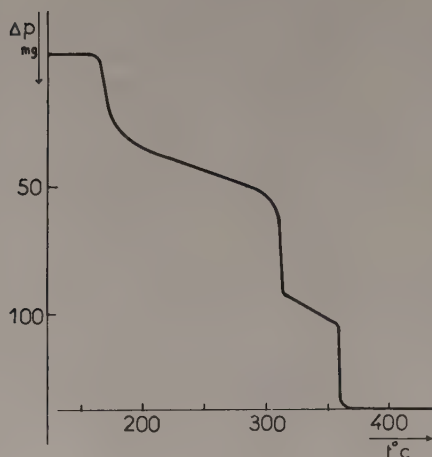
Interprétation.

Nous avons tout d'abord repris l'étude, sous courant d'oxygène, du comportement thermique des réactifs utilisés [20] :

— I_2O_5 — contient des traces d'acide iodique qu'il est possible d'éliminer par chauffage à 240° pendant 2 h :



l'oxyde formé n'est pas altéré dans ces conditions. Il est nécessaire d'atteindre 330° pour observer sa décomposition rapide jusqu'à 390° . La thermolyse est alors très ralentie par absorption d'iode sur I_2O_5 restant.

Fig. 8. — $\text{KIO}_4 + 2 \text{KO}_2$.

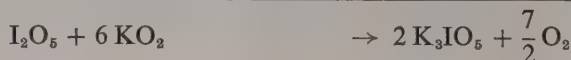
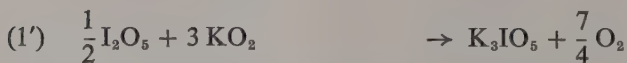
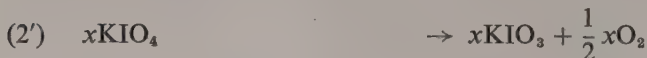
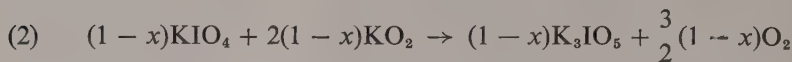
— KIO_3 — stable jusqu'à 550° , il perd alors progressivement tout son oxygène pour conduire à l'iodure KI (630°).

— KIO_4 — se décompose dès 300° en KIO_3 , lequel se transforme en iodure. Réaction $6 \text{KO}_2 + \text{I}_2\text{O}_5$ (fig. 6), les paliers ont pour composition :

— 1^{er} palier, $160\text{--}195^\circ$, sont en présence : les réactifs + KIO_4 .

— 2^e palier, KIO_4 s'estompe rapidement au bénéfice de KIO_3 , tandis que K_3IO_5 apparaît ($215\text{--}220^\circ$); les oxydes de départ subsistent.

— 3^e palier, K_3IO_5 , KIO_3 et parfois KO_2 sont les seuls composés identifiables par spectrographie X. A 300° , une perte brutale de poids correspond à la thermolyse de I_2O_5 restant. Le superoxyde non encore combiné s'unit alors rapidement pour porter l'iode présent à sa valence maximum. Soit, en résumé :



La thermolyse du superoxyde en peroxyde n'est pas à envisager du fait de la présence de KO_2 jusqu'au voisinage de 300° et que l'action du peroxyde sur I_2O_5 , pour un rapport $\text{K/I} = 3$, n'a jamais donné le mésoperiodate, mais un mélange paraperiodate-iodate.

La présence de paraperiodate dans la synthèse du mésoperiodate trouverait son explication dans le fait que l'oxygène superoxydique ne titre guère plus de 97 %, associé à une thermolyse possible d'une petite quantité de superoxyde au moment de la perte rapide de poids.

Réaction $2 \text{KO}_3 + \text{KIO}_4$:

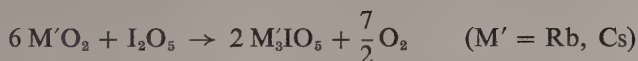
— 1^{er} palier, $170\text{--}290^\circ$, 3 phases : KIO_4 (F), KO_2 (f), K_3IO_5 (tf).

— 2^e palier, $290\text{--}380^\circ$, KIO_4 s'est transformé en KIO_3 , K_3IO_5 (m).

— 3^e palier, marque la fin de la réaction. Cependant, les pertes de poids sont supérieures à la quantité théorique et le paraperiodate toujours présent pour un échauffement inférieur à $50^\circ/\text{h}$.

A PARTIR DE L'ANHYDRIDE IODIQUE : MÉSOPERIODATE DE Rb ET Cs

La thermogravimétrie ne manifeste aucun stade intermédiaire. Le produit final s'identifie au mésoperiodate :



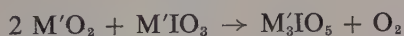
L'échauffement est de $75^\circ/\text{h}$; il peut atteindre 100° sous un fort courant d'oxygène (fig. 9 I). Au delà, le phénomène se modifie du fait de l'apparition de $\text{M}'\text{IO}_3$ (fig. 9 II); à 300° , la perte de poids est instantanée, l'analyse spectrale montre la présence de trois phases : $\text{M}'_3\text{IO}_5$, $\text{M}'\text{IO}_3$, $\text{M}'\text{I}$.

A PARTIR DU IODATE $\text{M}'\text{IO}_3$

L'iodate est préparé de deux manières :

- action de l'anhydride iodique sur le carbonate $\text{M}'\text{CO}_3$,
- action du peroxyde $\text{M}'\text{O}_2$ sur l'anhydride iodique.

Pour un rapport $\frac{\text{M}'}{\text{I}} = 3$:



L'échauffement ne doit pas dépasser $50^\circ/\text{h}$ sous un fort courant d'oxygène, sinon la réaction est violente. Les thermogrammes ne présentent aucun intermédiaire. L'analyse chimique confirme la plus grande pureté des sels obtenus.

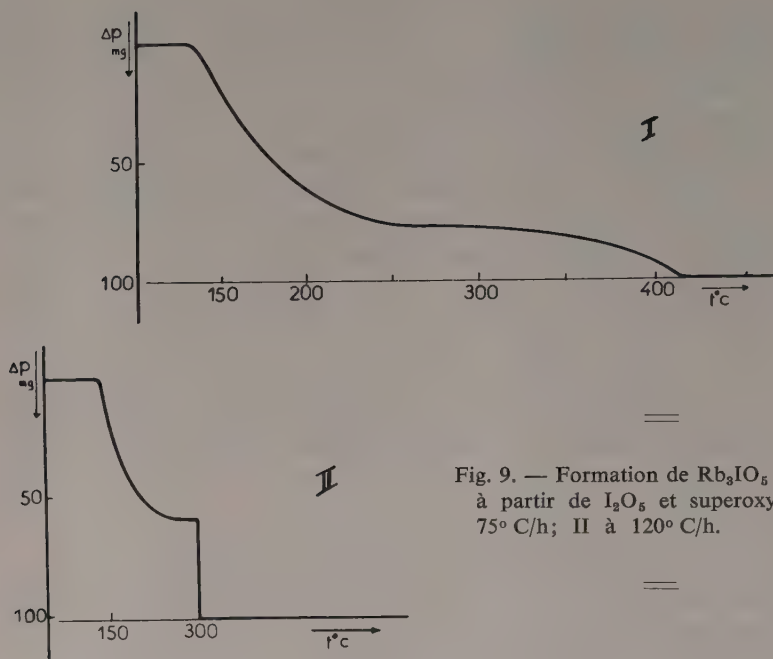


Fig. 9. — Formation de Rb_3IO_5 et Cs_3IO_5 à partir de I_2O_5 et superoxyde : I à 75°C/h ; II à 120°C/h .

Identification. Formules. Spectres.

Ces sels sont hygroscopiques, avec hydrolyse complexe en milieu aqueux. Les solutions obtenues par dissolution d'échantillons de poudre dans l'eau sont réduites par l'hydrazine. L'iodure I^- résultant est titré par le thio-sulfate. Les oxydes d'azote NO et NO_2 , produits de cette réduction, sont éliminés par l'urée. L'excès d'hydrazine est détruit en maintenant la solution à 80° pendant un quart d'heure. L'action réductrice de l'hydrazine est contrôlée par absorption U. V. des solutions qui fournissent uniquement le pic de l'anion I^- . L'oxygène est obtenu par différence compte tenu de la perte de poids. L'ensemble vérifie la formule M_3IO_5 .

Les spectres de R. X sont confirmés par diffractométrie. Instables thermiquement, ces composés n'ont pas donné de monocristaux. Une grande analogie est cependant observée avec les sels correspondants du rhénium, ce qui conduit à deux groupes de spectres bien distincts :



et



TABLEAU VII

K_3IO_5		Rb_3IO_5	
d_{mes}	I/I_0	d_{mes}	I/I_0
5,00	F	5,14	m
4,54	m ⁻	4,67	tff
4,21	m	3,195	TF
3,08 ₅	TF	3,16	F
2,97 ₅	F	3,066	F
2,69	tf	2,430	tff
2,62	tf	2,333	m
2,54	m	2,189	m ⁻
2,27	m	2,147	f
2,099	f	1,980	tff
1,983	f	1,898	tff
1,934	f	1,856	m
1,875	f	1,798	m ⁺
1,796	m	1,787	m
1,733	F	1,596	f
1,618	f	1,532	f
1,537	m ⁻	1,462	m
1,494	tff	1,390	tf
1,482	tff	1,381	tf
1,442	tf	1,282	f
1,420	f	1,216	tf
1,335	tf	1,188	f
1,324	tf		
1,170	tf		
1,140	f		

TABLEAU VIII

K_5IO_6	
d_{mes}	I/I_0
7,80	tff
4,95	F
4,40	m
4,05	tff
3,10	m ⁺
2,97	TF
2,625	m
2,475	tf
2,19	m ⁺
2,026	tf
1,982	tf
1,936	tf
1,930	f
1,762	m ⁺
1,694	tf
1,672	tf
1,570	tff
1,549	tff
1,484	f
1,447	f
1,400	tf
1,391	tff
1,376	tf
1,312	m

Propriétés.

Les mésoperiodates sont jaunes à chaud, blancs à froid. L'analyse thermique différentielle n'a mis en évidence aucune transformation. Ils se décomposent dès 650° en perdant totalement leur oxygène sous forme de O_2 et M_2O , tandis que l'iodure est le résidu à 800°.

Sous vide, cette décomposition s'effectue entre 350 et 400°.

Une action thermique ménagée, 660° pendant 2 h, permet le passage du mésoperiodate au paraperiodate pour le sel de K :

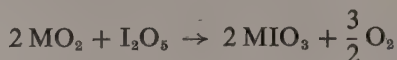


Mais cette température semble être la limite de stabilité thermique du paraperiodate dont la décomposition est pratiquement totale si le temps de chauffe est porté à 6 h.

Étude des systèmes pour un rapport $M/I \neq 3$.

$$-\frac{M}{I} = 1 \text{ (échauffement } 100^\circ \text{ — K — et } 50^\circ \text{ — Rb, Cs — par heure)}$$

Les réactifs mis en jeu traduisent la réaction :



Si le résultat global est identique pour les trois superoxydes, le processus réactionnel est différent dans le cas du potassium : les thermogrammes montrent, en effet, trois paliers intermédiaires encadrant de faibles chutes de poids. A 300° , la perte devient brutale, le palier de fin de réaction — 315° — traduit la présence d'iodate, mais aussi d'iodure en impureté. Les paliers intermédiaires montrent des poudres très mal cristallisées aux R. X où seuls les oxydes peuvent être identifiés jusqu'à 240° .

Avec les superoxydes de Rb et Cs, la combinaison se fait à basse température, la perte de poids, pratiquement instantanée — 112° — traduit un phénomène exothermique considérable mis en évidence à l'A. T. D. L'échauffement est, au maximum de $50^\circ/\text{h}$, car plus lent, le sel « méso » apparaît en impureté.

$$-\frac{M}{I} = 2 \text{ (} 100^\circ/\text{h sous } \text{O}_2 \text{)}$$

Avec KO_2 , deux paliers :

$$\begin{aligned} 430-510^\circ & \left\{ \begin{array}{l} \text{K}_3\text{IO}_5 \text{ (F)} \\ \text{K}_5\text{IO}_6 \text{ (f)} \\ \text{KIO}_3 \text{ (tf)} \end{array} \right. \\ 600-640^\circ & \left\{ \begin{array}{l} \text{KI} \text{ (F)} \\ \text{K}_3\text{IO}_5 \text{ (f)} \\ \text{K}_5\text{IO}_6 \text{ (f)} \end{array} \right. \end{aligned}$$

à 750° , seul KI subsiste.

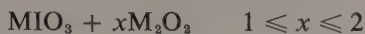
Avec RbO_2 et CsO_2 , perte régulière d'oxygène jusqu'à 400° où coexistent deux phases : M_3IO_5 et $\text{M}'\text{IO}_3$.

Les rapports $M/I > 3$ conduisent aux mésoperiodates plus ou moins associés aux iodates. En particulier, pour $M/I = 5$, nous n'avons jamais observé la formation de paraperiodate, seul se forme le « méso ».

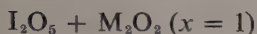
Pour $M/I < 1$, plusieurs phases cristallines s'observent, qui évoluent vers la formation de iodure.

SYNTHÈSE A PARTIR DES PEROXYDES

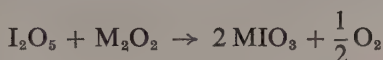
Trois séries de réactions ont été étudiées :



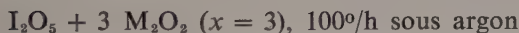
Ces binaires sont fréquemment très réactifs. Ils ont été réalisés dans des creusets munis d'un couvercle permettant l'évacuation des gaz.



Les thermogrammes montrent une perte régulière, mais très rapide, de poids entre 110 et 150° pour un échauffement de 50°/h. Le bilan s'exprime par :



Spectres de R. X et dosages s'accordent pour montrer la pureté de l'iodate ainsi formé. De plus, les solutions ne montrent qu'un seul pic d'absorption dans l'U. V. correspondant à l'anion IO_3^- . Cette méthode est celle utilisée pour la préparation des iodates de Rb et Cs précédemment employés [21].



Si $\text{M} = \text{K}$, la réaction globale :

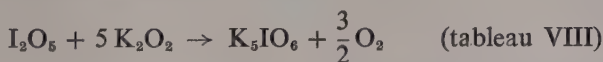


montre une perte régulière de 175 à 300°. Il est à noter que de l'iode VII apparaît sous forme de paraperiodate.

Si $\text{M} = \text{Rb}$ et Cs , l'iodate se trouve associé à l'iodure, tandis que le mésoperiodate figure comme impureté.



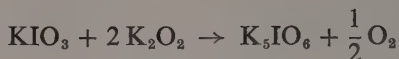
Le seul résultat intéressant est fourni avec le K :



Cependant l'iodate apparaît toujours au cours de cette réaction (10 %). Une thermolyse ménagée ne permet pas de purifier le paraperiodate.



$x = 2$ donne quantitativement le paraperiodate pour le potassium (tableau VIII) :



La température ne doit pas dépasser 580°. Au-delà, le sel formé se décompose rapidement en iodure. A 650°, cette décomposition se trouve considérablement ralentie; l'iodure stabiliserait le paraperiodate, ce qui expliquerait sa formation lors de la thermolyse du mésoperiodate de K à 660°.

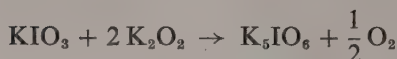
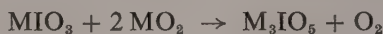
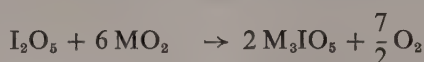
Pour le Rb et le Cs, le paraperiodate n'a jamais été mis en évidence, les phases dominantes sont : iodates et mésoperiodates.



$x = 2$ ne nous a jamais permis de synthétiser le paraperiodate, mais un mélange iodate-mésoperiodate.

En conclusion.

L'étude des systèmes anhydride iodique, iodates, periodate de potassium, avec les peroxydes et superoxydes alcalins manifeste trois types de réactions, essentiellement :



IV. SUPEROXYDES ALCALINS. BIOXYDE DE TELLURE

La préparation des tellurates anhydres — M_2TeO_4 — n'a fait l'objet que de peu de travaux. Les sels les mieux connus sont ceux du potassium dont Patry [22] a mis en évidence :

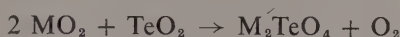
— K_2TeO_4 , 4,5 H_2O obtenu en précipitant par l'alcool une solution concentrée de tellurate et de potasse en excès;

— K_2TeO_4 , 2 H_2O obtenu par déshydratation du sel précédent à 110° ;
 — K_2TeO_4 anhydre par chauffage d'un sel hydraté. Le spectre X de ce sel hygroscopique a permis de conclure, par isotypie avec les sulfates et sélénates correspondants, à une symétrie orthorhombique de paramètres :

$$a = 7,9 \text{ \AA}, \quad b = 10,5 \text{ \AA}, \quad c = 6,25 \text{ \AA}.$$

Ont de plus été signalés : Rb_2TeO_4 , 3 H_2O — RbHTeO_4 , 2 H_2O — CsHTeO_4 , 0,5 H_2O .

Par voie solide, nous avons réalisé la synthèse :



Avec KO_2 , la chauffe peut atteindre $100^\circ/\text{h}$ sous circulation d'oxygène ($150 \text{ cm}^3/\text{mn}$). La perte de poids commence à 280° , elle se poursuit régulièrement et rapidement jusqu'à 390° si la poudre est suffisamment tassée dans le creuset; sinon nous observons un palier intermédiaire de 140 à 220° pour lequel les spectres de R. X montrent la présence de : TeO_2 (TF), KO_2 (f), K_2TeO_4 (f). L'apparition du tellurate à basse température limite donc l'existence d'une phase intermédiaire si elle existe (tellurite); nous n'avons d'ailleurs pu la mettre en évidence ni pour ce palier, ni pour des mélanges de rapport $\frac{\text{M}}{\text{Te}} < 2$.

La fin de la réaction est marquée par un décrochement vertical analogue à celui observé pour le Mn. Les pertes de poids sont fréquemment supérieures aux pertes théoriques; une chauffe de $75^\circ/\text{h}$ à partir de 270° réduit cet écart à 2 % environ (fig. 10).

Avec RbO_2 et CsO_2 , la chauffe ne peut excéder $50^\circ/\text{h}$ sinon les réactifs s'unissent avec violence. Les thermogrammes présentent toujours un palier intermédiaire où le tellurate se trouve associé au mélange initial.

Identification. Dosages.

La formule de chaque sel a été vérifiée par le dosage des éléments, compte tenu de la perte de poids.

La reproductibilité des réactions est confirmée par diffraction X. Le spectre de chaque composé est indexé, par isotypie avec les sulfates, dans le système orthorhombique (tableau IX). Les paramètres s'en déduisent :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
K_2TeO_4	$6,25 \pm 0,03$	$10,86 \pm 0,05$	$7,92 \pm 0,03$
Rb_2TeO_4	$6,40 \pm 0,03$	$11,24 \pm 0,05$	$8,17 \pm 0,03$
Cs_2TeO_4	$6,71 \pm 0,03$	$11,75 \pm 0,05$	$8,53 \pm 0,04$

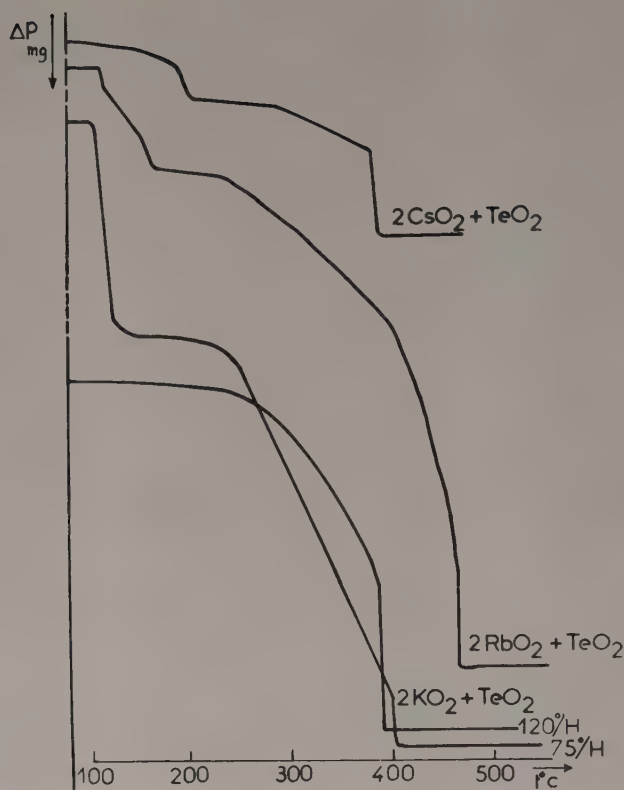


Fig. 10.

Les densités mesurées dans le xylène à 24° :

K_2TeO_4 : $3,37 \pm 0,015$; Rb_2TeO_4 : $4,00 \pm 0,02$; Cs_2TeO_4 : $4,43 \pm 0,02$

impliquent 4 motifs par maille.

Propriétés.

Les tellurates sont thermiquement stables jusque vers 860°, au delà ils se décomposent très rapidement sans qu'aucun composé intermédiaire ait pu être mis en évidence.

Ces sels anhydres sont d'une hygroscopicité analogue à celle des manganates. Cependant, ils subissent une hydratation en présence de vapeur d'eau dont la fixation se poursuit durant 36 h. La poudre se transforme en une pâte qui sèche lentement à l'air. Mais, au cours de cette réaction,

TABLEAU IX

K ₂ TeO ₄				Cs ₂ TeO ₄				Rb ₂ TeO ₄							
d _{mes}	I/I ₀	d _{calc}	h k l	d _{mes}	I/I ₀	d _{calc}	h k l	d _{mes}	I/I ₀	d _{calc}	h k l				
5,44	f	5,43	0 2 0	4,82	f	4,84	0 2 1	5,50	tf	5,62	0 2 0				
4,48	F	4,48	0 2 1	4,27	tf	4,26	0 0 2	4,60	m	4,63	0 2 1				
3,97	f	3,96	0 0 2	3,93	tf	3,925	1 2 1	4,10	f	4,085	0 0 2				
3,23	F ⁻	3,20	0 2 2	3,61	f	3,60	1 0 2	3,40	ttf	3,44	1 0 2				
3,12	TF	3,13	1 3 0	3,46	F	3,450	0 2 2	3,32	m ⁺	3,304	0 2 2				
2,70	tf	2,715	0 4 0	3,39	TF	3,380	1 3 0	3,25	TF	3,233	1 3 0				
2,56	tf	2,565	0 1 3	3,36	m	3,350	2 0 0	3,18	f	3,200	2 0 0				
2,45	f	2,455	1 3 2	3,07	tf	3,070	1 2 2	2,81	ttf	2,810	0 4 0				
2,38	f	2,373	1 1 3	2,88	f	2,885	0 3 2	2,45	f	2,445	1 1 3				
			0 2 3	2,77	f	2,763	0 1 3	2,31	m	2,315	0 4 2				
			1 4 1	2,565	tf	2,566	1 4 1	1,88	tf	1,876	2 4 2				
2,25	m	2,239	0 4 2	2,54	tf	2,548	2 3 0	1,72	f	1,718	2 0 4				
2,02	tf	2,014	2 0 3	2,40	f	2,406	2 2 2	1,62	f	1,617	2 6 0				
1,98	m	1,985	1 5 1	2,39	m	2,391	1 2 3	1,59	f	1,600	4 0 0				
1,88	tf	1,887	1 0 4	2,18	f	2,180	1 3 3	{ 0 0 4							
			2 2 3	2,13	f	2,132	{ 2 1 3								
			0 2 4												
1,86	tf	1,860	1 1 4	2,03	tf	2,030	{ 1 0 4	{ 3 2 1							
1,81	m	1,818	2 4 2												
1,80	f	1,801	3 3 0												
1,64	ttf	1,646	0 6 2	1,99	tf	2,004	{ 1 1 4	{ 2 4 2							
1,59	ttf	1,597	2 2 4	1,96	tf	1,962	2 4 2								
1,56	ttf	1,557	4 0 0	1,95	tf	1,954	{ 3 1 2	{ 1 4 3							
1,48	ttf	1,471	4 2 1												
1,445	ttf	1,500	4 0 2	1,92	tf	1,921	1 2 4								
1,42	ttf	1,423	2 4 4	{ 3 2 2											
				1,87	f	1,876	{ 2 5 1	{ 0 6 2							
				1,78	tf	1,780	0 6 2								
				1,76	tf	1,768	3 3 2								
				1,68	f	1,677	4 0 0								

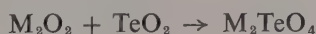
une faible quantité de tellurate est hydrolysée, ce qui entraîne une composition variable des hydrates obtenus :

K_2TeO_4	4,2 à 4,4 H_2O
Rb_2TeO_4	3,7 à 4,2 H_2O
Cs_2TeO_4	3,6 à 4,1 H_2O

Les solutions obtenues directement sur les poudres subissent une hydrolyse complexe, beaucoup plus importante.

PEROXYDES ALCALINS. BIOXYDE DE TELLURE

En présence de peroxyde, la réaction :



n'est que partielle, tout comme dans le cas du manganèse. Les pertes de poids, qui sont de l'ordre de 1 atome-gramme par mole de peroxyde pour un échauffement de 25°/h à partir de 40°, se déclenchent entre 93 et 98° suivant le peroxyde. Le palier de fin de réaction laisse un mélange biphasé : TeO_2 (F), M_2TeO_4 (f).

V. CRYOSCOPIE DANS KReO_4

L'utilisation de cette méthode en milieu salin fondu a pour but la détermination des ions des mésoperrhéates préparés par voie solide; en particulier mettre, ou non, en évidence l'existence de l'anion ReO_5^{3-} .

La loi de Raoult pour un milieu idéal :

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{\Delta t}{m} = \nu K$$

dans laquelle :

- Δt : abaissement cryoscopique,
- m : molalité, soit le nombre de moles de soluté pour 1 000 g de solvant,
- K : constante cryoscopique du solvant,
- ν : nombre de particules distinctes de celles du solvant,

nous permettra, en association à la loi de Stortenbeker [23], dite de l'ion commun, de déterminer la constante K du solvant et la valeur de ν pour les solutés considérés.

Le choix de KReO_4 a été motivé par le fait que ce sel est exempt d'eau et de masse molaire assez élevée : 289,3 g. Il fond sans décomposition à $555 \pm 1^\circ$. Les hausses de températures seront limitées à environ 30° au delà du point de fusion du solvant.

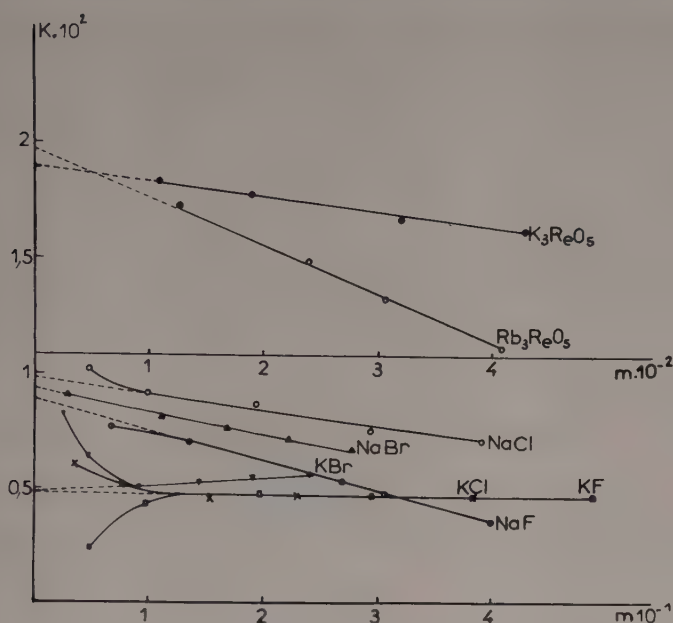
La conductibilité, mesurée sur 40 g de sel maintenu à fusion, passe de $0,220 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à une valeur stable de $0,063 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ après 48 h.

L'addition de KCl augmente cette conductibilité jusqu'à une valeur constante de $0,155 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à partir de 1 g de soluté pour 100 g de solvant, soit une molalité inférieure à 0,13.

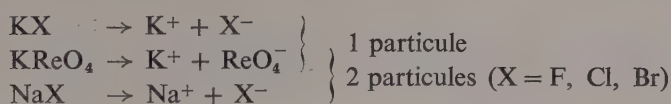
La constante cryoscopique du solvant 47 ± 1 a été déduite des courbes 1 à 6 (fig. 11) mettant en jeu les halogénures de potassium et sodium.

Aux faibles concentrations — inférieure à 10^{-3} m — KCl et KBr montrent une ionisation importante, alors que KF présente un phénomène d'association très marqué.

Les halogénures de Na, dont l'ionisation aux faibles concentrations

Fig. 11. — Mesures cryoscopiques dans KReO_4 .

est moins importante, donnent une valeur moyenne de la constante égale à 94. Cela correspond aux dissociations :



L'extrapolation, pour K_3ReO_5 et Rb_3ReO_5 , donne 4 fois la valeur de la constante. Cs_3ReO_5 montre une cassure dont les prolongements aboutissent à 8 et 12 fois la valeur de la constante, chiffres qui se prêtent difficilement à l'interprétation.

Deux ionisations sont possibles *a priori* pour les sels méso : $3 \text{M}^+ + \text{ReO}_5^{3-}$ ou $3 \text{M}^+ + \text{ReO}_4^- + \text{O}^{2-}$, qui n'expliquent pas cependant le comportement de K_3ReO_5 .

La solvation du cation K^+ par une molécule de KReO_4 se traduirait par :



Ce phénomène pourrait expliquer l'abaissement important de conductivité de KReO_4 dont l'ionisation en milieu fondu deviendrait :



Le comportement de K_3ReO_5 et Rb_3ReO_5 donne ainsi 4 particules différentes du solvant quel que soit le mode de dissociation envisagé pour le soluté.

Dans cette hypothèse, les halogénures de K se présentent sous forme moléculaire — 1 particule différente de celles du solvant — sauf aux concentrations inférieures à 0,13 *m*; cette hypothèse s'accordant avec les mesures de conductibilité.

La présence de l'anion peroxydique O^{2-} au sein du milieu fondu semble peu probable compte tenu des résultats du binaire $KReO_4$ - K_2O_2 .

En conséquence.

Il semble que l'existence de l'anion ReO_5^{3-} puisse être valablement envisagée.

Nous n'avons pu confirmer ce résultat pour les composés correspondants de l'iode, du fait de leur instabilité thermique. Les fusions successives entraînant leur thermolyse.

Étude infrarouge.

Avec la vaseline, plutôt que le nujol dans lequel nos composés du Re sont hydrolysés, nous observons une bande d'absorption dont le maximum varie de 721 à 725 cm^{-1} pour les mésoperrhéates. Une lente hydrolyse fait apparaître la bande caractéristique de l'anion ReO_4^- à 916 cm^{-1} , tandis que s'estompe celle de 723 cm^{-1} . L'absence de données cristallines ne nous permet pas cependant de déterminer avec certitude si cette bande d'absorption correspond à une vibration caractéristique de la liaison Re-O dans l'anion ReO_5^{3-} .

Dans le cas des mésoperiodates, nous observons la même bande de vibration vers 723 cm^{-1} . Cependant, une liaison I-O de l'anion IO_4^- vibre à la même longueur d'onde, ce qui limite les possibilités d'interprétation vu le caractère hygroscopique des mésoperiodates.

Les résultats de ce travail qualitatif associés à ceux, quantitatifs de la cryoscopie, nous permettent de croire à l'existence de l'anion ReO_5^{3-} .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail a eu pour but l'utilisation des peroxydes et superoxydes alcalins limités à K, Rb et Cs, comme agents de synthèse, dans l'état solide, de sels

oxygénés à valence supérieure pour les éléments Mn, Re, I, Te. L'obtention de tels sels par voie liquide fortement basique s'était révélée très difficile ou même impossible.

I

L'étude des mélanges solides entre les oxydes les plus stables de ces éléments et les peroxydes ou superoxydes alcalins nous ont fourni un ensemble de composés anhydres de pureté élevée.

Le tableau ci-dessous schématise les résultats obtenus :

	MO ₂	M ₂ O ₂
MnO ₂	Manganates M ₂ MnO ₄	
ReO ₂	Mésoperrhénates M ₃ ReO ₅	
ReO ₃ Re ₂ O ₇		Métaperrhénates MReO ₄
MReO ₄	Mésoperrhénates	
I ₂ O ₅ MIO ₃	Mésoperiodates M ₃ IO ₅	Iodates MIO ₃
KIO ₃		Paraperiodate K ₅ IO ₆
TeO ₂	Tellurates M ₂ TeO ₄	

Voici les composés nouveaux rencontrés :

— manganates	Rb ₂ MnO ₄ -Cs ₂ MnO ₄
— mésoperrhénates	Rb ₃ ReO ₅ -Cs ₃ ReO ₅
— mésoperiodates	K ₃ IO ₅ -Rb ₃ IO ₅ -Cs ₃ IO ₅
— paraperiodate	K ₅ IO ₆
— tellurates	Rb ₂ TeO ₄ -Cs ₂ TeO ₄

Je n'ai pas obtenu le paraperiodate de Rb ni celui de Cs. La stabilité thermique du sel correspondant du K est d'ailleurs très limitée.

II

Les réactions sont suivies par thermogravimétrie. L'identification des composés, compte tenu de l'hygroscopicité de la plupart d'entre eux et la reproductibilité des combinaisons utilisent cinq méthodes :

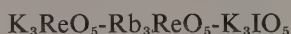
— spectrophotométrie d'absorption I. R., U. V., visible, pour des déterminations qualitatives et quantitatives;

- diffraction des R. X;
- spectrophotométrie de flamme (détermination des alcalins);
- analyse chimique basée sur des hydrolyses ou des réductions en solutions (dosage des éléments Mn, Re, I, Te);
- magnétisme.

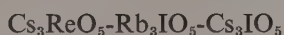
Les manganates de Rb et de Cs sont isotypes du manganate de K.

Les tellurates sont isotypes des sulfates; ils appartiennent au système orthorhombique, comme les manganates.

L'absence de monocristaux ne m'a pas permis d'identifier le système cristallin des mésosels. Cependant, les spectres les répartissent en deux groupes nettement différenciés au sein desquels les composés présentent de grandes analogies structurales :



et



Seul le superoxyde m'a permis d'obtenir : manganate, mésoperrhénate, mésoperiodate et tellurate. Cette différence de réactivité entre le superoxyde et le peroxyde peut être attribuée à la configuration particulière de l'anion O_2^- .

III

Les sels de rhénium présentant une bonne stabilité thermique ont, seuls, fait l'objet de mesures conductimétriques et cryoscopiques. Le solvant utilisé est le métaperrhénate de potassium KReO_4 . Cette étude conductimétrique et cryoscopique s'interprète d'une manière cohérente si l'on admet que l'évolution préalable du solvant se fait comme suit :



Le comportement du mésoperrhénate de K et celui du mésoperrhénate de Rb est en faveur d'un ion individualisé : l'anion ReO_5^{3-} .

L'absorption infrarouge de K_3ReO_5 , Rb_3ReO_5 , Cs_3ReO_5 manifeste un pic particulier à 723 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. WAHL, W. KLEMM et G. VEHRMEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 285, 1956, p. 322.
- [2] L. HACKSPILL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 9, 1911, p. 446.
- [3] E. SEYB et J. KLEINBERG, *Analyt. Chem.*, t. 23, 1951, p. 115.

- [4] W. BILTZ et G. A. LEHRER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 214, 1933, p. 225.
- [5] CENTNESZWER et SZEDROWICZ, *Ann. Chim.*, 1938, p. 1530.
- [6] H. H. WILLARD et T. M. SMITH, *Ind. Eng. Chem.*, t. 11, 1939, p. 305.
- [7] T. R. ANDREW et C. H. R. GENTRY, *Analyst*, t. 82, 1957, p. 372.
- [8] F. H. HERBSTEIN, *Acta Cryst.*, t. 13, 1960, p. 357.
- [9] R. SCHOLDER et H. WATERSTRADT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 277, 1954, p. 172.
- [10] G. PALENIK, *Inorg. Chem.*, vol. 6, n° 3, 1967, p. 507.
- [11] A. CARRINGTON et M. C. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3373.
- [12] K. A. JENSEN et W. KLEMM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 237, 1938, p. 47.
- [13] R. SCHOLDER, K. C. HUPPERT et P. P. PFEIFFER, *Ang. Chem.*, t. 75, 1963, p. 375.
- [14] R. SCHOLDER et K. C. HUPPERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 334, 1964, p. 209.
- [15] I. et W. NODDACK, *Das rhenium*, Leipzig, 1933, p. 52.
- [16] H. H. WILLARD et T. M. SMITH, *Ind. Eng. Chem.* (analyt. ed.), t. 11, 1939, p. 186 et p. 269.
- [17] J. BEINTEMA et F. M. JAEGER, *Proc. kon. ned. Akad. Wet. Amsterdam*, t. 36, 1933, p. 523.
- [18] J. BEINTEMA, *Z. kristall. mineral. Petrogr.*, t. 97, 1937, p. 300.
- [19] A. DESCHANVRES, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1959.
- [20] C. VARHELYI et E. KEKEDY, *Studia Univ. Babes Belai, Ser. Chem.*, n° 1, 1962, p. 11.
- [21] NARAY, SZABO et A. KALMAN, *Acta Cryst.*, t. 14, 1961, p. 791.
- [22] M. PATRY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 202, 1936, p. 1516.
- [23] STORTENBEKER, *Z. Phys. Chem.*, t. 183, 1892, p. 10.

(Manuscrit reçu le 3 mai 1971).

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1820.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6305. 11-1971.

